# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-003533

(43)Date of publication of application: 09.01.2002

(51)Int.CI.

CO8F 20/26 CO8F 4/46 C08F220/12 C08F220/26 C08F293/00 C08F297/02

(21)Application number: 2000-186118

21.06.2000

(71)Applicant: NIPPON SODA CO LTD

(72)Inventor: MATSUMOTO HITOSHI

**KUBO HIDEO** 

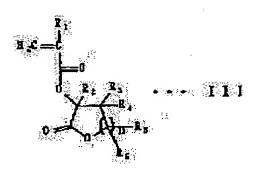
### (54) (METH)ACRYLIC ACID POLYMER HAVING LACTONE RING IN SIDE CHAIN, AND PRODUCTION METHOD OF THE SAME

#### (57)Abstract:

(22)Date of filing:

polymer having a lactone ring in the side chain, whose molecular weight is controlled, and which has a unimodal and narrow molecular weight distribution. SOLUTION: The production method of the acrylic acid polymer which polymerizes a compound shown by formula III (in the formula, R1 shows H or a methyl group; R3 or R4 shows a (substituted) 1-8C alkyl group, a (substituted) aryl group or an alkoxycarbonyl group, R2, R5 or R6 shows a H, a (substituted) 1-8C alkyl group, a (substituted) aryl group or an alkoxycarbonyl group, n shows an integer of 1-3.) and a compound shown by formula IV (in the formula, R7 shows a H or a methyl group, R8 shows a substitutional 1-12C alkyl group, a hydrocarbon group having a substitutional 3C or more alicyclic skeleton or an alkyl group or a hetero group having the hydrocarbon group having the alicyclic skeleton) is characterized by a method of an anion polymerization using a polymerization initiator such as an alkali metal or an organoalkali metal.

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a (meth)acrylic



THIS PAGE BLANK (USPTO)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-3533 (P2002-3533A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

			() Eq.() [A	1 704 1 2	. /1 0 H (DOOD: 1:0)
(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	-		テーマコード(参考)
CO8F 20/26		C08F 2	20/26		2H025
4/46			4/46		4J015
220/12		220/12 4 J O 2 6			
220/26		220/26 4 J 1 0 0			
293/00		293/00			
	審査請求	未請求 請求項	画の数5 OL	(全 8 ]	<b>員) 最終頁に続く</b>
(21)出願番号	特願2000-186118(P2000-186118)	(71)出顧人	000004307		
			日本曹達株式	会社	
(22) 出顧日	平成12年6月21日(2000.6.21)	東京都千代田区大手町2丁目2番1号			
		(72)発明者	松本 仁志		
			千葉県市原市	五井南海岸	12-54 日本曹達
			株式会社機能	製品研究所	內
		(72)発明者	, ,,,		
					12-54 日本曹違
			株式会社機能	製品研究的	內
		(74)代理人			
			弁理士 東海	裕作	(外1名)
			•		
					最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ラクトン環を側鎖に有する (メタ) アクリル酸重合体及びその製造方法

### (57)【要約】 (修正有)

【課題】単峰性で分子量分布が狭く、分子量の制御されたラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体及びその製造方法の提供。

【解決手段】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、式III化合物及びIV

(式中、 $R_1$ は、H、 $メチル基、<math>R_3$ 、 $R_4$ は置換基可能  $C1\sim C8$  アルキル基、置換基可能アリール基、アルコキシカルボニル基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ はH、置換基可能  $C1\sim C8$  アルキル基、置換可能アリール基、又はアルコキシカルボニル基、 $R_4$ 0 は  $R_4$ 0 式  $R_4$ 1 化合物

(式中、R,は、H、メチル基、R。は置換基可能C1~C12アルキル基、置換基可能C3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、又はヘテロ基)を重合させるアルリル酸系重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & \\
& & & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
&$$

1

(式中、R1は、水素原子又はメチル基を表し、R1、及 びR。は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい C 1 ~C 8 のアルキル基、置換基を有していてもよいア リール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R2、 R,及びR。は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有 していてもよいC1~C8のアルキル基、置換基を有し ていてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基 を表し、R、及びR、、並びにR、及びR、は一緒になっ て、環を形成してもよい基を表し、nは1~3のいずれ れ独立に、同一又は相異なっていてもよい基を表し、環 内の炭素-炭素結合には、適宜2重結合を含んでいても よい。)で表される繰り返し単位(A)を有し、重量平 均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/M nが1.00~1.50であることを特徴とする (メ タ) アクリル酸系重合体。

【請求項2】一般式(I)で表される繰り返し単位 (A) と一般式 (II)

【化2】

$$-\left(-H_2C-\frac{C}{C}\right)$$

(式中、R,は、水素原子、又はメチル基を表し、R 。は、置換基を有していてもよいC1~C12のアルキ ル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有 する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有 するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。)で表される 繰り返し単位(B)からなることを特徴とする請求項1 に記載のアクリル酸系重合体。

【請求項3】一般式(I)で表される繰り返し単位 (A)、及び一般式 (II) で表される繰り返し単位 (B)が、(A)~(B)型にブロック共重合している ことを特徴とする請求項2に記載のアクリル酸系重合

【請求項4】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合 開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III) [11:3]

$$H_{2}C = C$$

$$0$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{6}$$

(式中、R1~R6、及びnは、前記と同じ意味を表・ す。)で表される化合物、又は一般式(III)で表され 10 る化合物及び一般式 (IV)

[144]

$$H_2C = C$$

$$\downarrow GR_g$$

$$0 \cdots (IV)$$

(R,及びR。は前記と同じ基を表す。) で表される化合 物を重合させることを特徴とする請求項1~3のいずれ かに記載のアクリル酸系重合体の製造方法。

【請求項5】アルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合 かの整数を表し、n が 2 以上の場合、 $R_s$ 、 $R_s$ はそれぞ 20 開始剤とするアニオン重合法により、一般式(III)又 は一般式(IV)で表される化合物を重合後、一般式(II I) 又は一般式 (IV) で表される化合物を重合させるこ とを特徴とする請求項4に記載アクリル酸系重合体の製 造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ラクトン環を側鎖 に有する (メタ) アクリル酸重合体及びその製造方法に 関する。ラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸 30 重合体は、次世代エキシマレーザーレジスト材料として の利用が期待される化合物である。

[0002]

【従来の技術】ラクトン環を側鎖に有する (メタ) アク リル酸重合体は、幾つか報告されている。例えば、J. P hotopolym. Sci. Technol., 9, 1996, 509には、例えば 大式

[0003]

[{t5]

40

【0004】に示すアクリル酸共重合体が記載されてい る。また、J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 1997, 545には、下式

[0005]

50 [166]

【0006】に示すアクリル酸共重合体が記載されてい る。また、Macromol. Chem. Phys., 195, 1994, 2381に は例えば、下式

[0007] 【化7】

【0008】に示す重合体が記載されている。

【0009】また、特開平10-207069号公報に は、下記式

[0010]

[化8]

【0011】で表される共重合体が記載されている。特 開平11-15162号公報には、下記式

[0012]

[化9]

[0013]

【発明が解決しようとする課題】しかし、J. Photopoly m. Sci. Technol., 10, 1997, 545に記載されているア クリル酸共重合体は、ラジカル重合で合成され、重量平 均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/M nが、1.68~2.56と満足のいくものでなかっ

されておらず、ラジカル重合で合成されていることか ら、分子量分布は、先と同様に満足のいくものでないこ とが予想されるものであった。また、特開平10-20 7069号公報、及び特開平11-15162号公報記 載されている共重合体は分散度(重量平均分子量/数平 均分子量)は、1.90、2.13であり、満足のいく ものではなかった。

【0014】分子量分布 (Mw/Mn) が狭く、かつ分 子量制御された重合体を得る重合法としては、イオン重 合法、特にリビングアニオン重合法が最適な手法ではあ るが、単純な構造のラクトン環を側鎖に有する (メタ) アクリル系モノマーでは、重合反応が進行しなかった。 【0015】本発明は、単峰性で分子量分布が狭く、且 つ、分子量の制御された、ラクトン環を側鎖に有する (メタ) アクリルの重合体及びその製造方法を提供する ことを目的とする。

[0016]

30

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題 を達成すべく鋭意研究した結果、ラクトン環カルボニル 基のβ位に水素原子を有するモノマーでは、重合の初期 段階でカルボアニオンによるβ位水素の引き抜きが生じ て重合反応が進行しないことを見出し、β位の水素がす べて置換されたラクトン環を有する (メタ) アクリル系 モノマーを用いればリビングアニオン重合法により重合 を行うことができ、分子量分布が狭く、且つ分子量の制 御された重合体が得られることを見い出し、本発明を完 成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、(1)一般式(I) 【化10】

(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>1</sub>、及 びR・は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい C1~C8のアルキル基、置換基を有していてもよいア 40 リール基、又はアルコキシカルボニル基を表し、R.、 R,及びR。は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有 していてもよいC1~C8のアルキル基、置換基を有し ていてもよいアリール基、又はアルコキシカルボニル基 を表し、R<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>、並びにR<sub>3</sub>及びR<sub>5</sub>は一緒になっ て、環を形成してもよい基を表し、nは1~3のいずれ かの整数を表し、nが2以上の場合、R,、R。はそれぞ れ独立に、同一又は相異なっていてもよい基を表し、環 内の炭素 - 炭素結合には、適宜2重結合を含んでいても よい。) で表される繰り返し単位(A)を有し、重量平 た。また、他の文献においては、Mw/Mnの値は明記 50 均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/M

nが1.00~1.50であることを特徴とする (メ タ)アクリル酸系重合体、(2)一般式(I)で表され る繰り返し単位(A)と一般式(II) [1211]

(式中、R,は、水素原子、又はメチル基を表し、R 。は、置換基を有していてもよいC1~C12のアルキ ル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有 する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有 するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。)で表される 繰り返し単位 (B) からなることを特徴とする (1) に 記載のアクリル酸系重合体、(3)一般式(I)で表さ れる繰り返し単位(A)、及び一般式(II)で表される 繰り返し単位(B)が、(A)-(B)型にブロック共 重合していることを特徴とする(2)に記載のアクリル 酸系重合体、(4)アルカリ金属又は有機アリカリ金属

【化12】

$$H_{2}C = C$$

$$0$$

$$0$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$0$$

$$0$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

(式中、R,~R。、及びnは、前記と同じ意味を表 す。)で表される化合物、又は一般式(III)で表され る化合物及び一般式(IV) 【化13】

(R,及びR。は前記と同じ基を表す。) で表される化合 物を重合させることを特徴とする(1)~(3)のいず れかに記載のアクリル酸系重合体の製造方法、(5)ア ルカリ金属又は有機アリカリ金属を重合開始剤とするア ニオン重合法により、一般式(III)又は一般式(IV) で表される化合物を重合後、一般式(III)又は一般式 (IV)で表される化合物を重合させることを特徴とする (4) に記載のアクリル酸系重合体の製造方法、に関す る。

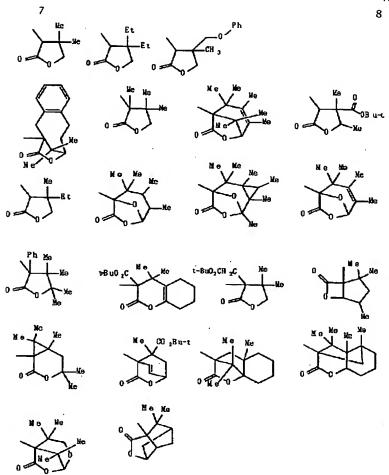
#### [0018]

【発明の実施の形態】一般式(I)で表される繰り返し 単位中、R,は、水素原子又はメチル基を表す。R,、及 びR。は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい CI~C8のアルキル基、置換基を有していてもよいア リール基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R,、 及びR、として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロビル基、イソプロビル基、n - ブチル基、s - ブチ ル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、フェノキシメチ ル基、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキ を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(II 20 シフェニル基、 t - プトキシカルボニル基等を例示する ことができる。

【0019】R,、R,及びR,は、それぞれ独立に、水 素原子、置換基を有していてもよいC 1 ~C 8のアルキ ル基、置換基を有していてもよいアリール基、又はアル コキシカルボニル基を表し、具体的には、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>で例 示した同じ基を例示することができる。

【0020】nは1~3のいずれかの整数を表し、nが 2以上の場合、R、、R。はそれぞれ独立に、同一又は相 異なっていてもよい基を表し、R,及びR,、並びにR, 30 及びR,は一緒になって、環を形成してもよい基を表 す。また、環内の炭素 - 炭素結合には、適宜2重結合を 含んでいてもよい。以上の条件を満たすラクトン環と し、具体的には下記式に示す基を例示するととができ る。

[0021] [化14]



【0022】本発明において用いられる一般式(II)で表される繰り返し単位中、R,は水素原子、又はメチル基を表す。また、R。は、置換基を有していてもよいC1~C12のアルキル基、置換基を有してもよいC3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基を有する炭化水素基、該脂環式骨格を有する炭化水素基を有するアルキル基、又はヘテロ環基を表す。特に、酸分解・脱離基が好ましく、更に酸により脱離・分解し得るt-ブチル基を持つ基が好ましい。ここで、酸分解・脱離基とは酸により分解及び/又は脱離する基を意味する。

【0023】具体的には、メチル基、エチル基、n-プ

ロビル基、イソプロビル基、n-ブチル基、t-ブチル30 基、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、ピス(2-クロロエトキシ)メチル基、テトラヒドロビラニル基、4-メトキシテトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリフェニルメチル基、トリメチルシリル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、t-ブチルジメチルシリル基、トリメチルシリルメチル基、及び下記式

[0024] [化15]

【0025】(式中、uは0又は1を表す。) で表され るような官能基を例示することができる。さらに、下記 式

[0026]

【化16】

【0027】(式中、R,はC1~C20の無置換又は アルコキシ置換のアルキル基、C5~C10のシクロア ルキル基、又はC6~C20の無置換又はアルコキシ置 換のアリール基を表し、R.oは、水素又はC1~C3の アルキル基を表し、R<sub>11</sub>は水素、C1~C6のアルキル 基、又はC1~C6のアルコキシ基を表す。)で表され る基を例示することができ、このような置換基として具 体的には、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル 基、1-メトキシプロピル基、1-メチル-1-メトキ シエチル基、1-(イソプロポキシ)エチル基等を例示 40 【0031】 することができる。一般式(I)で表される繰り返し単 位(A)と一般式(II)で表される繰り返し単位(B) の構造は、特に限定されず、例えばランダム結合、又は ブロック結合いずれの構造をとることができるが、

(A) - (B)型にブロック共重合した構造が好まし 630

【0028】本発明において用いられる重合開始剤は、 アルカリ金属又は有機アルカリ金属からなり、アルカリ 金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシ

は、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、ア リール化物等を使用することができ、具体的には、エチ ルリチウム、n―ブチルリチウム、sec―ブチルリチウ ム、tertーブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウ ムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェ ニル、ナトリウムナフタレン、αーメチルスチレンナト リウムジアニオン、1,1ージフェニルヘキシルリチウ ム、1, 1―ジフェニルー3―メチルベンチルリチウム等 30 を挙げることができる。

【0029】本発明に使用される一般式(III)で表さ れる化合物中、 $R_{ extbf{i}} \sim R_{ extbf{s}}$ 、及びnは、前記と同じ意味を 表すし、具体的には、先と同様の置換基を例示するとと ができる。一般式(IV)で表される化合物中、R,及び R。は前記と同じ基を表し、具体的には、先と同様の置 換基を例示することができる。

【0030】一般式 (III) で表される (メタ) アクリ ル酸エステルは、(1)(メタ)アクリル酸クロライド と一般式 (v)

【化17]

$$0 \xrightarrow[R_0]{R_2 R_3} R_4 \cdots (V)$$

【0032】(式中、R1~R。、及びnは前記と同じ意 味を表す。)で表されるラクトン誘導体を塩基存在下反 応させる方法(2)(メタ)アクリル酸と一般式(v) で表されるラクトン誘導体を脱水剤の存在下、脱水縮合 ウム等を例示することができ、有機アルカリ金属として 50 させる方法、(3)(メタ)アクリル酸混合無水物と一

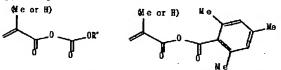
11

般式(V)で表されるラクトン誘導体を塩基存在下に反応させる方法、(4)(メタ)アクリル酸イミダゾールと一般式(V)で表されるラクトン誘導体を反応させる方法、等で合成することができる。

【0033】上記反応(1)、(3)に用いられる塩基として、有機塩基、無機塩基とも使用することができるが、中でも有機塩基が好ましく、更に、3級アミン、ピリジン等の芳香族アミンが好ましく、これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。具体的には、トリエチルアミン、ジエチルイソプロビルアミン、ピリジン、4ージメチルアミノビリジン、トリエチルアミンと4ージエチルアミノビリジンの組み合わせ等を例示することができる。また、上記反応(3)に用いられる(メタ)アクリル酸混合無水物としては、下式【0034】

【化18]

きる。



【0035】(式中、R'は、メチル基、エチル基、tーブチル基等のアルキル基を表す。)で表される化合物を例示することができる。これらの化合物は、(メタ)アクリル酸と対応する酸クロライドを塩基の存在化反応させることにより合成することができる。上記反応(2)に用いられる脱水剤としては、N、N'ージシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド、トリフェニルホスフィンーアジドカルボン酸エステルートリエチルアミンの光延試薬、向山試薬等を例示することがで

【0036】また、この反応において4-ジメチルアミノピリジン等の3級アミンを触媒量添加すると反応が促進される。上記反応(4)で用いられる(メタ)アクリル酸イミダゾールは、(メタ)アクリル酸とカルボニルジイミダゾールより、塩基の存在下合成することができる。合成された(メタ)アクリル酸エステルは、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、蒸留等の操作により精製することができる。

【0037】本発明のラクトン環を側鎖に有する(メタ)アクリル酸重合体は、アルカリ金属又は有機アルカ 40 リ金属を重合開始剤として、合成された一般式(III)で示される化合物をアニオン重合することにより得ることができる。反応は、(1)モノマーの混合溶液中に、重合開始剤を滴下する方法、(2)重合開始剤を含む溶液に、モノマー混合液を滴下する方法いずれの方法でも行うことができるが、分子量、及び分子量分布を制御するためには(2)の方法が好ましい。この反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、-70℃〜室温の温度下で行われる。

【0038】アニオン重合用の有機溶媒としては、n-

へキサン、nーへブタン等の脂肪族炭化水素類、シクロペキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができ、これらは一種単独又は一種以上の混合溶媒として使用することができる。特にTHF、THF-ヘキサンの混合系が好ましい。その混合比は特に制限されないが、THF/ヘキサンの容量比が100/0~80/20の範囲が特に好ましい。

12

【0039】以上の反応において得られたアクリル酸重合体は、重量平均分子量は、2、000~50,000の範囲が好ましく、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.00~1.50の範囲にあり、分子量分布が単峰性で狭く、構造が制御された重合体であり、レジスト材料として好適な化合物である。

[0040]

20 【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

[0041]参考例1

窒素雰囲気下において、ジクロロメタン120m1中に、パントラクトン18.86gとメタクリル酸12.91qと4.4′ージメチルアミノビリジン1.46gを加え0℃に保持しながら、N、N′ージシクロへキシルカルボジイミド35.08gを10分間かけて滴下し、さらに10分間0℃を保持して撹拌した。室温に30戻して5時間撹拌を継続した後、反応中に析出した析出物を3別して、ろ液を0.5 №塩酸50m1で4回、そして、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を留去した。得られた粗生成物は、シリカゲルカラムで精製して目的物であるメタクリル酸パントラクトニル16.89 gを得た。

【0042】実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン21.6 gを-40℃に保持し、撹拌下sec-ブチルリチウム2.4ミリモルを加えて、メタクリル酸パントラクトニル2.4 gを滴下しさらに1時間反応を継続した。メタノールにより反応を停止させた後、直ちに反応液を多量の水にあけてポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃で10時間減圧乾燥して白色粉末状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は95%であった。

【0043】このポリマーのGPC分析を行ったとこる、Mn=6000、Mw/Mn=1.29の単分散ポリマーであった。このことから、重合反応は何ら副反応を生起50 することなく進行し、設定通りの重合体が得られたこと

13

を確認した。

【0044】実施例2

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン42.0g を-40℃に保持し、撹拌下sec‐ブチルリチウム 1. 4ミリモルを加えて、2-メチル-アダマンチルメ タクリレート4.0 gを滴下して1時間反応を継続し た。反応液の一部を取り出して、ガスクロマトグラフィ ーにて2 - メチルーアダマンチルメタクリレートモノマ ーが完全に消費されていることを確認した後に、反応系 を-60℃に再冷却保持して、メタクリル酸パントラク 10 て分子量分布が狭く、単峰性であるラクトン環を有する トニル4.0 gを滴下してさらに2時間反応を継続し た。塩酸1.4ミリモルのメタノール溶液を反応系に投 入して反応を停止した後、直ちに反応液を多量の水にあ\*

\*けてポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃で10 時間減圧乾燥して白色粉末状のポリマーを得た。用いた モノマー総量に対する重合収率は96%であった。この ポリマーのGPC分析を行ったところ、Mn=660 0、Mw/Mn=1.3の単分散ポリマーであった。と のことから、重合反応は何ら副反応を生起することなく 進行し、設定通りの重合体が得られたことを確認した。 [0045]

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、初め (メタ) アクリル系重合体の得ることができた。ラクト ン環を側鎖に有するアクリル酸重合体は次世代レジスト 材料として注目されている化合物である。

#### フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

識別記号

C 0 8 F 297/02

G03F 7/039

601

FΙ CO8F 297/02

G03F 7/039

テーマコート' (参考)

601

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00 BJ05 CB43

FA17

4J015 DA02

4J026 HA11 HA26 HA32 HA39 HA49 HB11 HB32 HB39 HB43 HB45 HB48 HE01

4J100 AL03Q AL08P AL08Q BA04Q BA05Q BA06Q BA10P BA10Q BA11P BA11Q BA72Q BB01Q BC08Q BC09Q BC12Q BC43P BC43Q BC53P BC53Q BC58P BC65Q CA01 CA04 DA04 FA08 JA38